

JP 405301842 A  
NOV 1993

ECW

(54) PRODUCTION OF LOWER FATTY ACID ESTER

(17) 5-301842 (A) (43) 16.11.1993 (19) JP

(21) Appl. No. 4-104733 (22) 23.4.1992

(71) SHOWA DENKO K.K. (72) KUNIAKI MIYAHARA(2)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>. C07C69/14, B01J23/30, B01J27/19, B01J27/24, C07C67/04, C07C69/54, C07B61/00

**PURPOSE:** To produce a fatty acid ester in excellent productivity (space yield) by reacting a lower fatty acid with a lower olefin.

**CONSTITUTION:** The reaction between a lower fatty acid and a lower olefin is carried out in the presence of phosphotungstomolybdic acid, silicotungstomolybdic acid or at least one salt selected from the group consisting of (1) cesium salt, (2) rubidium salt, (3) thallium salt, (4) ammonium salt and (5) potassium salt of the acids.

---

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-301842

(43) 公開日 平成5年(1993)11月16日

| (51) Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|---------|-----|--------|
| C 0 7 C 69/14             |      | 8018-4H |     |        |
| B 0 1 J 23/30             |      |         |     |        |
| 27/19                     |      |         |     |        |
| 27/24                     |      |         |     |        |
| C 0 7 C 67/04             |      | 8018-4H |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-104733

(22) 出願日 平成4年(1992)4月23日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 宮原 邦明

大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所内

(72) 発明者 鈴木 俊郎

大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所内

(72) 発明者 佐野 健一

大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所内

(74) 代理人 弁理士 寺田 實

(54) 【発明の名称】 低級脂肪酸エステル製造方法

(57) 【要約】

【目的】 低級脂肪酸と低級オレフィンを反応させる、生産性(空時収率)の良い脂肪酸エステルの製造方法である。

【構成】 リンタン GST モリブデン酸、ケイタン GST モリブデン酸或はこれらの(1)セシウム塩、(2)ルビジウム塩、(3)タリウム塩、(4)アンモニウム塩および(5)カリウム塩よりなる群から選ばれる少なくとも1種の塩の触媒存在下で反応させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 低級脂肪酸と低級オレフィンとを、リントングストモリブデン酸、ケイトングストモリブデン酸、或は、リントングストモリブデン酸またはケイトングストモリブデン酸のセシウム塩、ルビジウム塩、タリウム塩、アンモニウム塩およびカリウム塩から選ばれる少なくとも1種の塩の触媒存在下で、反応させることを特徴とする低級脂肪酸エステルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、低級脂肪酸と低級オレフィンを反応させ、著しく生産性（以下空時収率と記す）良く、脂肪酸エステルを製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、低級脂肪酸を低級オレフィンと反応させ、該当するエステルを製造する方法として強酸性陽イオン交換樹脂を触媒として用いる方法、或は、特公昭53-6131に開示されている如く、硫酸、リン酸等の鉱酸や、リントングステン酸、リンモリブデン酸等のヘテロポリ酸を触媒として用いる方法、或は特開昭57-183743に開示されている如く芳香族ジスルホン酸およびまたは、そのエステルを触媒として用いる方法等が発表されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、本発明と比較して上記従来の触媒を使用した反応では、空時収率が低くまた触媒寿命も短いため工業化するにはほど遠い製造法である。本発明は、上記の事情に鑑みてなされたもので従来法に比べて空時収率が著しく高く、また、寿命も長い触媒を見出し、低級脂肪酸エステルを容易に製造できる方法を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するため本発明の方法においては、触媒としてリントングストモリブデン酸、ケイトングストモリブデン酸、或はこれらの(1)セシウム塩、(2)ルビジウム塩、(3)タリウム塩、(4)アンモニウム塩、および(5)カリウム塩よりなる群から選ばれる少なくとも1種の塩の触媒の存在下で低級脂肪酸と低級オレフィンを反応させる。

【0005】 本発明の方法で用いられる低級脂肪酸としては、ぎ酸、酢酸、プロピオン酸、吉草酸、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸が掲げられ、低級オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ブテン-2、イソブチレンが掲げられる。炭素数5以上のオレフィンをを用いると脂肪酸エステルの生成反応が遅く、それを補うために反応圧力、或は反応温度を上げる

と、重合物等の副生成物が増大するばかりでなく、触媒寿命も著しく短くなる。本発明による反応形式は、気相反応である。

【0006】 反応圧力は0~50 kg/cm<sup>2</sup> G、好ましくは0~10 kg/cm<sup>2</sup> Gの範囲である。反応温度は、50~300℃、特に100~250℃の範囲が好ましい。反応温度が50℃未満では、反応速度が遅くなり、空時収率が著しく低下する。また、300℃を越えると、副生成物が増大するとともに触媒寿命が短くなる。供給原料の低級オレフィンと低級脂肪酸とのモル比は1~30、好ましくは3~20である。

【0007】 また、反応において水が存在するとアルコールが生成するが、理由は定かではないが原料ガスに容積比で1%程度の水蒸気を添加すると触媒寿命が長くなる。本反応においては混合ガスを標準状態において、空間速度(SV)100~5000 Hr<sup>-1</sup>、特に300~2000 Hr<sup>-1</sup>で触媒を通すのが好ましい。

【0008】 本発明に用いられる混合配位型ヘテロポリ酸触媒は、表面積が大きく、酸強度が強く、かつ酸量が多いもの程よく、それ自体でも、或は担体に担持されて用いてもよい。使用される担体は、一般に担体として用いられる多孔質、或は多孔質に造粒できる物質であればよく、例えば、シリカ、珪藻土、チタニア、活性炭、アルミナおよびシリカアルミナ等の1種または1種以上を混合したものが使用される。

【0009】 担持法としては、付着（コーティング）法、含浸法、蒸発乾固法、混練-成型法等の手段が適応される。本発明の方法にかかわる触媒の調製は、具体的には例えば市販のリントングストモリブデン酸或はケイトングストモリブデン酸等を適量の水に溶解し、これにセシウム、ルビジウム、タリウム、アンモニウム、カリウム等の硝酸塩、炭酸塩等を粉末のまま、或は水溶液の状態でリントングステン酸等の水溶液に混合した後、蒸発乾固することにより固体のヘテロポリ酸塩を得ることができる。担体に担持させる場合には前記混合溶液（スラリーまたは均一）を担体に含浸担持させるか、担体粉末と混練させるか、また固体のヘテロポリ酸塩を担体に付着（例えばコーティング）させるか、任意の手段で行う。しかる後、得られた固形物を、空気または窒素等の不活性ガス雰囲気下で、50~350℃、好ましくは100~300℃で加熱処理することによって得られる。温度が50℃未満では、水分の除去が不十分となり、350℃を越えると、触媒が劣化する。

## 【0010】

## 【数1】

$$\text{空時収率} = \frac{\text{時間当リエステル生成量 (g/h)}}{\text{触媒量 (g or kg)}}$$

$$\text{収 率} = \frac{\text{生成したエステルのモル数}}{\text{供給した酸のモル数}} \times 100$$

## 【0011】

【実施例】以下に実施例、比較例により本発明を更に詳しく説明する。

## 実施例1

1 lのフラスコを用いて250 gのリンタングストモリブデン酸（日本無機化学製）を175 ccの純水で溶解し、これに硝酸セシウム（和光純薬製）50 gを純水350 ccで溶解した物を90分間かけて滴下し、黄色の沈澱物を得た。析出した沈澱物中の水分を湯浴中にてスラリー状になるまで蒸発させた後、空气中150℃で3時間乾燥した。この乾燥物を粉碎し、1~2 mm径の物を分取し、更に空气中200℃で5時間焼成した。この操作によって得た焼成品10 gを触媒として反応に供する。

【0012】反応温度150℃、圧力5 kg/cm<sup>2</sup> G、で酢酸：エチレン：水蒸気を容積比6.8：92.2：1の割合に混合したガスを流速10.7 l/Hrにて導入し、反応を行った。反応生成ガスを冷却し、凝縮した反応捕集液をガスクロマトグラフィーにて分析し、活性評価を行った結果、酢酸の転化率は65.1%、収率は64.7%、であり、この結果から求めた酢酸エチルの空時収率は185となった。

## 【0013】実施例2

硝酸セシウムの代わりに硝酸カリウム（和光純薬製）を26 gにした他は、実施例1と同条件とした。この結果、酢酸の転化率は61.7%、収率は61.5%、であり、この結果から求めた酢酸エチルの空時収率は176となった。

## 【0014】実施例3

硝酸セシウムの代わりに硝酸アンモニウム（和光純薬製）を15 gにした他は、実施例1と同条件とした。この結果、酢酸の転化率は68.1%、収率は67.4%、であり、この結果から求めた酢酸エチルの空時収率は193となった。

## 【0015】実施例4

硝酸セシウムの代わりに硝酸タリウム（和光純薬製）を51 gにした他は、実施例1と同条件とした。この結果、酢酸の転化率は45.8%、収率は44.7%、であり、この結果から求めた酢酸エチルの空時収率は128となった。

## 【0016】実施例5

硝酸セシウムの代わりに炭酸ルビジウム（和光純薬製）を22 gにした他は、実施例1と同条件とした。この結果、酢酸の転化率は42.0%、収率は41.2%、であり、この結果から求めた酢酸エチルの空時収率は118となった。

## 【0017】実施例6

1 lのフラスコを用いて25 gのリンタングストモリブデン酸（日本無機化学製）を25 ccの純水で溶解し、これに100 ccのシリカ担体を投入し、含浸保持させる。担持した担体を上記実施例1の時と同条件で乾燥および焼成を行った物を触媒とし、実施例1と同条件で反応に供した。この結果、酢酸の転化率は90.0%、収率は88.5%、であり、この結果から求めた酢酸エチルの空時収率は253となった。

## 【0018】実施例7

実施例1と同じ触媒35 gを用いて、反応温度180℃、圧力5 kg/cm<sup>2</sup> G、でアクリル酸：エチレン：水蒸気を容積比1：18：1の割合に混合したガスを流速35 l/Hrにて導入し、反応を行った。反応生成ガスを冷却し、凝縮した反応捕集液をガスクロマトグラフィーにて分析し、活性評価を行った結果、アクリル酸の転化率は64.6%、収率は60.4%、であり、この結果から求めたアクリル酸エチルの空時収率は135となった。

## 【0019】実施例8

1 lのフラスコを用いて150 gのリンタングストモリブデン酸（日本無機化学製）を75 ccの純水で溶解し、これに硝酸セシウム（和光純薬製）22 gを純水160 ccで溶解した物を90分間かけて滴下し、黄色の沈澱物を得た。これに1~2 mm径のシリカを500 cc入れ攪拌し、この中の水分を湯浴中にてスラリー状になるまで蒸発させた後、空气中150℃で3時間乾燥し、更に空气中200℃で5時間焼成した。この操作によって得た焼成品35 gを触媒として実施例4と同条件で反応に供した。この結果、アクリル酸の転化率は86.6%、収率は81.4%、であり、この結果から求めたアクリル酸エチルの空時収率は182となった。

## 【0020】実施例9

実施例2と同じ触媒10 gを用いて、反応温度150℃、圧力5 kg/cm<sup>2</sup> G、で酢酸：プロピレン：水蒸気を容積比6.8：98.2：1の割合に混合したガスを流速

10.7 l/Hrにて導入し、反応を行った。反応生成ガスを冷却し、凝縮した反応捕集液をガスクロマトグラフィーにて分析し、活性評価を行った結果、酢酸の転化率は41.1%、収率は38.6%、であり、この結果から求めた酢酸プロピルの空時収率は128となった。

#### 【0021】実施例10

1 lのフラスコを用いて250 gのケイタングストモリブデン酸（日本無機化学製）を135 ccの純水で溶解し、これに硝酸セシウム（和光純薬製）37 gを純水260 ccで溶解した物を90分間かけて滴下し、黄色の沈澱物を得た。析出した沈澱物中の水分を湯浴中にてスラリー状になるまで蒸発させた後、空气中150℃で3時間乾燥した。この乾燥物を粉碎し、1~2 mm径の物を分取し、更に空气中200℃で5時間焼成した。この操作によって得た焼成品10 gを触媒として実施例1と同条件で反応に供した。この結果、酢酸の転化率は62.8%、収率は62.5%、であり、この結果から求めた酢酸エチルの空時収率は179となった。

#### 【0022】比較例1

市販のリンタングステン酸（日本無機化学製）を150℃で13時間乾燥した後、錠剤に成型し、これを粉碎して篩分けし、1~2 mm径の物を分取し、その10 gを触媒として使用した他は実施例1と同条件にした。

#### 【0023】比較例2

市販のリンモリブデン酸（和光純薬製）を比較例1と同様な方法を用いて触媒とした他は、実施例1と同条件に\*

\*した。

#### 【0024】比較例3

市販のケイタングステン酸（和光純薬製）を比較例1と同様な方法を用いて触媒とした他は、実施例1と同条件にした。

#### 【0025】比較例4

市販のケイモリブデン酸（和光純薬製）を比較例1と同様な方法を用いて触媒とした他は、実施例1と同条件にした。

#### 10 【0026】比較例5

リンタングストモリブデン酸の代わりにリンタングステン酸（日本無機化学製）を用いた他は、実施例6と同条件にした。

#### 【0027】比較例6

リンタングストモリブデン酸の代わりにリンモリブデン酸（和光純薬製）を用いた他は、実施例6と同条件にした。

#### 【0028】比較例7

リンタングストモリブデン酸の代わりにケイタングステン酸（和光純薬製）を用いた他は、実施例6と同条件にした。

【0029】上述の実施例1~10および比較例1~7の触媒品名およびその量、原料混合ガスおよび反応温度、反応圧力、転化率、収率等の結果を表1に示す。

#### 【0030】

#### 【表1】

表1-1

|             |    | 触媒品名                        | 触媒粒径<br>(mm) | 触媒使用量<br>(g) | 原料混合ガス<br>品名 容積比                 | 反応温度<br>(℃) | 反応圧力<br>(kg/cm <sup>2</sup> G) |
|-------------|----|-----------------------------|--------------|--------------|----------------------------------|-------------|--------------------------------|
| 実<br>施<br>例 | 1  | リンタングストモリブデン酸<br>のセシウム塩     | 1~2          | 10           | 酢酸：エチレン：水蒸気<br>6, 8 : 92, 2 : 1  | 150         | 5                              |
|             | 2  | リンタングストモリブデン酸<br>のカリウム塩     | 1~2          | 10           | 酢酸：エチレン：水蒸気<br>6, 8 : 92, 2 : 1  | 150         | 5                              |
|             | 3  | リンタングストモリブデン酸<br>のアンモニウム塩   | 1~2          | 10           | 酢酸：エチレン：水蒸気<br>6, 8 : 92, 2 : 1  | 150         | 5                              |
|             | 4  | リンタングストモリブデン酸<br>のタリウム塩     | 1~2          | 10           | 酢酸：エチレン：水蒸気<br>6, 8 : 92, 2 : 1  | 150         | 5                              |
|             | 5  | リンタングストモリブデン酸<br>のルビジウム塩    | 1~2          | 10           | 酢酸：エチレン：水蒸気<br>6, 8 : 92, 2 : 1  | 150         | 5                              |
|             | 6  | リンタングストモリブデン酸<br>/シリカ       | 5φ           | 10           | 酢酸：エチレン：水蒸気<br>6, 8 : 92, 2 : 1  | 150         | 5                              |
|             | 7  | リンタングストモリブデン酸<br>のセシウム塩     | 1~2          | 35           | アクリル酸：エチレン：水蒸気<br>1 : 18 : 1     | 180         | 5                              |
|             | 8  | リンタングストモリブデン酸<br>のセシウム塩/シリカ | 1~2          | 35           | アクリル酸：エチレン：水蒸気<br>1 : 18 : 1     | 180         | 5                              |
|             | 9  | リンタングストモリブデン酸<br>のカリウム塩     | 1~2          | 10           | 酢酸：プロピレン：水蒸気<br>6, 8 : 92, 2 : 1 | 150         | 5                              |
|             | 10 | ケイタングストモリブデン酸<br>のセシウム塩     | 1~2          | 10           | 酢酸：エチレン：水蒸気<br>6, 8 : 92, 2 : 1  | 150         | 5                              |
| 比<br>較<br>例 | 1  | リンタングステン酸                   | 1~2          | 10           | 酢酸：エチレン：水蒸気<br>6, 8 : 92, 2 : 1  | 150         | 5                              |
|             | 2  | リンモリブデン酸                    | 1~2          | 10           | 酢酸：エチレン：水蒸気<br>6, 8 : 92, 2 : 1  | 150         | 5                              |
|             | 3  | ケイタングステン酸                   | 1~2          | 10           | 酢酸：エチレン：水蒸気<br>6, 8 : 92, 2 : 1  | 150         | 5                              |
|             | 4  | ケイモリブデン酸                    | 1~2          | 10           | 酢酸：エチレン：水蒸気<br>6, 8 : 92, 2 : 1  | 150         | 5                              |
|             | 5  | リンタングステン酸/シリカ               | 5φ           | 10           | 酢酸：エチレン：水蒸気<br>6, 8 : 92, 2 : 1  | 150         | 5                              |
|             | 6  | リンモリブデン酸/シリカ                | 5φ           | 10           | 酢酸：エチレン：水蒸気<br>6, 8 : 92, 2 : 1  | 180         | 5                              |
|             | 7  | ケイタングステン酸/シリカ               | 5φ           | 10           | 酢酸：エチレン：水蒸気<br>6, 8 : 92, 2 : 1  | 150         | 5                              |

#### 【0031】

#### 【表2】

表1-2

|             | 触媒品名                          | 触媒状態<br>の濃度<br>(g/Hr) | 目的生成物        | 酢酸または<br>アクリル酸の<br>転化率 (%) | 酢酸またはアクリル酸の<br>目的生成物に対する収率<br>(%) | 空時収率<br>(g/Hr・触媒kg) |
|-------------|-------------------------------|-----------------------|--------------|----------------------------|-----------------------------------|---------------------|
| 実<br>施<br>例 | 1 リンタンゲストモリブデン酸<br>のセシウム塩     | 10.7                  | 酢酸エチル        | 68.1                       | 64.7                              | 185                 |
|             | 2 リンタンゲストモリブデン酸<br>のカリウム塩     | 10.7                  | 酢酸エチル        | 61.7                       | 61.6                              | 176                 |
|             | 3 リンタンゲストモリブデン酸<br>のアンモニウム塩   | 10.7                  | 酢酸エチル        | 68.1                       | 67.4                              | 193                 |
|             | 4 リンタンゲストモリブデン酸<br>のナトリウム塩    | 10.7                  | 酢酸エチル        | 45.8                       | 44.7                              | 128                 |
|             | 5 リンタンゲストモリブデン酸<br>のルビジウム塩    | 10.7                  | 酢酸エチル        | 42.0                       | 41.2                              | 118                 |
|             | 6 リンタンゲストモリブデン酸<br>のシリカ       | 10.7                  | 酢酸エチル        | 90.0                       | 86.5                              | 253                 |
|             | 7 リンタンゲストモリブデン酸<br>のセシウム塩     | 3.5                   | アクリル酸<br>エチル | 64.6                       | 60.4                              | 135                 |
|             | 8 リンタンゲストモリブデン酸<br>のセシウム塩/シリカ | 3.5                   | アクリル酸<br>エチル | 66.8                       | 61.4                              | 182                 |
|             | 9 リンタンゲストモリブデン酸<br>のカリウム塩     | 10.7                  | 酢酸イソ<br>プロピル | 41.1                       | 38.6                              | 128                 |
|             | 10 ケイタンゲストモリブデン酸<br>のセシウム塩    | 10.7                  | 酢酸エチル        | 62.8                       | 62.5                              | 179                 |
| 比<br>較<br>例 | 1 リンタンゲスト酸                    | 10.7                  | 酢酸エチル        | 12.9                       | 12.6                              | 36                  |
|             | 2 リンモリブデン酸                    | 10.7                  | 酢酸エチル        | 9.6                        | 9.1                               | 26                  |
|             | 3 ケイタンゲスト酸                    | 10.7                  | 酢酸エチル        | 4.1                        | 3.5                               | 10                  |
|             | 4 ケイモリブデン酸                    | 10.7                  | 酢酸エチル        | 11.7                       | 11.1                              | 32                  |
|             | 5 リンタンゲスト酸/シリカ                | 10.7                  | 酢酸エチル        | 63.3                       | 62.2                              | 178                 |
|             | 6 リンモリブデン酸/シリカ                | 10.7                  | 酢酸エチル        | 17.8                       | 17.8                              | 51                  |
|             | 7 ケイタンゲスト酸/シリカ                | 10.7                  | 酢酸エチル        | 61.3                       | 60.4                              | 173                 |

## 【0032】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の方法においては、リンタンゲストモリブデン酸、ケイタンゲストモリブデン酸或はこれらのセシウム塩、ルビジウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩およびカリウム塩よりなる

群から選ばれる少なくとも1種の塩を触媒として用いているので、空時収率が高く、また触媒寿命が長いので、酢酸エステルやアクリル酸エステル等の低級脂肪酸エステルを効率よく生産できる利点がある。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

C 07 C 69/54

// C 07 B 61/00

識別記号

庁内整理番号

Z 8018-4H

300

F I

技術表示箇所